

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-295516

(43)Date of publication of application : 15.10.2003

(51)Int.Cl. G03G 9/09
G03G 9/08

(21)Application number : 2002-098027 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2002 (72)Inventor : KIDOKORO HIROTO

(54) TONER AND IMAGE FORMING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner having good transfer ability to transfer material even when printing is performed for a long period of time, prevented from causing faulty cleaning and yielding an excellent image with high resolution free from the lowering of printing density or the occurrence of fogging, and to provide a color image forming method by which a distinct image is obtained without causing the faulty cleaning on a photoreceptor and an electrifying roll nor the color mixture of the toner when it is applied to color toner.

SOLUTION: The toner is set so that its volume average particle size (dv) is 4 to 8 μm and its particle size distribution (dv/dp) is 1.0 to 1.3, and consists of coloring particles whose average sphericity (Sc/Sr) obtained by dividing the area (Sc) of a circle where the absolute maximum length of the particle is set as a diameter by the substantial projection area (Sr) of the particle is 1.0 to 1.3 and an additive. The angle of repose of the toner is 40° to 50° and the looseness apparent specific gravity thereof is 0.3 to 0.4 g/cc. Such toner and the image forming method using the toner are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.07.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-295516

(P2003-295516A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
G 0 3 G 9/09		G 0 3 G 9/08	3 1 1 2 H 0 0 5
9/08	3 1 1		3 7 4
	3 7 4		3 7 5
	3 7 5		3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-98027 (P2002-98027)

(22) 出願日 平成14年3月29日 (2002. 3. 29)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 木所 広人

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム (参考) 2H005 AA08 AA11 AA21 CB07 CB08

CB13 EA05 EA10

(54) 【発明の名称】 トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 長期間に亘って耐久印刷を行っても、転写材への転写性が良く、クリーニング不良の発生がなく、印字濃度の低下やカブリの発生もなく、且つ解像度の高い優れた画像を得ることができるトナーを提供すること。カラートナーに適用した場合、感光体や帯電ロールにクリーニング不良の発生がなく、トナーが混色せず、鮮明な画像を得ることができるカラー画像形成方法が提供される。

【解決手段】 体積平均粒径 (d_v) が $4 \sim 8 \mu m$ であり、粒径分布 (d_v/d_p) が $1.0 \sim 1.3$ であり、且つ粒子の絶対最大長を直径とした円の面積 (S_c) を粒子の実質投影面積 (S_r) で割った平均球形度 (S_c/S_r) が $1.0 \sim 1.3$ である着色粒子と、外添剤とからなり、安息角が $40 \sim 50^\circ$ であり、ゆるみ見掛け比重が $0.3 \sim 0.4 g/cc$ であるトナー及びこのトナーを用いる画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 体積平均粒径（ d_v ）が $5\sim 8\mu m$ であり、粒径分布（ d_v/d_p ）が $1.0\sim 1.3$ であり、且つ粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（ S_c ）を粒子の実質投影面積（ S_r ）で割って得られる平均球形度（ S_c/S_r ）が $1.0\sim 1.3$ である着色粒子と、外添剤とからなり、安息角が $40\sim 50^\circ$ であり、ゆるみ見掛け比重が $0.3\sim 0.4g/cc$ であるトナー。

【請求項2】 着色粒子がコアシェル型着色粒子である請求項1記載のトナー。

【請求項3】 外添剤が、 $5\sim 18nm$ の一次粒子の体積平均粒径を有するシリカ微粒子（A）と、 $0.1\sim 10\mu m$ の一次粒子の体積平均粒径を有する微粒子（C）とを含有する請求項1または2記載のトナー。

【請求項4】 微粒子（C）が、六面体の炭酸カルシウムである請求項3記載のトナー。

【請求項5】 一様に帯電させた感光体の表面上に静電潜像を形成し、この静電潜像をトナーによってトナー像に現像し、得られたトナー像を転写ロールによって転写材に転写した後、定着する画像形成方法であって、前記トナーが、体積平均粒径（ d_v ）が $5\sim 8\mu m$ であり、粒径分布（ d_v/d_p ）が $1.0\sim 1.3$ であり、且つ粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（ S_c ）を粒子の実質投影面積（ S_r ）で割って得られる平均球形度（ S_c/S_r ）が $1.0\sim 1.3$ である着色粒子と、外添剤とからなり、安息角が $40\sim 50^\circ$ であり、且つゆるみ見掛け比重が $0.3\sim 0.4g/cc$ であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 請求項5記載の画像形成方法において、トナーとして、少なくともイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのいずれかひとつのトナーを用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナー及びこのトナーを用いる画像形成方法に関する。特に長期間に亘って耐久印刷を行っても、クリーニング性や転写性が良いトナー及びこのトナーを用いる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において、感光体上に形成される静電潜像は、まず、トナーにより現像される。次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧または溶剤蒸気など種々の方式により定着される。近年、その画像形成装置において、画像の高解像度化や画像形成の高速化が求められており、これらの要求に応えるためにトナーの小粒径化が図られている。

【0003】 小粒径トナーは、解像度の高い画像が得ら

れるという特性があるが、その反面、流動性が劣り、転写材への転写性が悪くなるという問題がある。流動性を向上するためにシリカ微粒子等の無機微粒子を流動化剤（以下、「外添剤」と呼ぶこともある。）として添加することが有効であることは知られており、流動性を表す指標として安息角が用いられている。この安息角は、数値が小さいほど流動性がよいが、流動性が良すぎると転写性は向上するが、カブリが発生する等他のトナー特性が低下することがある。

【0004】 特開平8-15904号公報には、平均粒径が $8\sim 14\mu m$ 、安息角が $30\sim 45^\circ$ 及び補正嵩比重が $0.25\sim 0.4g/cc$ である磁性一成分トナーが、特開平10-10771号公報には、安息角が $28\sim 38^\circ$ 、体積平均粒径 $3\sim 10\mu m$ であることを含む特定の条件を満たす静電潜像現像用トナーが、特開2000-352840号公報には、体積平均粒径が $6.0\mu m$ 以上であり、安息角が 35° 以下である電子写真用トナーが記載されている。これらのトナーは、画像形成装置において、トナー粒子間の接触、供給ロールと現像ロール間、現像ロールと感光体間等の様々な状態で応力が掛かったときに、トナーが割れることがあり、これにより流動性が低下したり、印字濃度が低下したりする問題があった。

【0005】 特開平9-197713号公報には、現像剤担持体に担持した一成分現像剤により、像担持体に形成した潜像を非接触で現像する現像装置において、体積平均粒径が $9\mu m$ 、安息角が 42° であり、且つ安息角の経時的な変化量が8度以下である球形化トナーが記載されている。しかしながら、本発明者が検討した結果、上記のトナーを用いると、転写材への転写性は問題ないが、解像度の高い画像を得ることが困難であることが分かった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、長期間に亘って耐久印刷を行っても、転写材への転写性が良く、クリーニング不良の発生がなく、印字濃度の低下やカブリの発生もなく、且つ解像度の高い優れた画像を得ることができるトナー及びこのトナーを用いる画像形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、この目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、幾つかのトナー特性が特定範囲に制御することにより、上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。かくして、本発明によれば、体積平均粒径（ d_v ）が $5\sim 8\mu m$ であり、粒径分布（ d_v/d_p ）が $1.0\sim 1.3$ であり、且つ粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（ S_c ）を粒子の実質投影面積（ S_r ）で割って得られる平均球形度（ S_c/S_r ）が $1.0\sim 1.3$ である着色粒子と、外添剤とからなる、安息角が

40～50°であり、且つゆるみ見掛け比重が0.3～0.4g/ccであるトナー及びこのトナーを用いる画像形成方法が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のトナーは、着色粒子と外添剤とを含有する。着色粒子は、結着樹脂、着色剤及び帯電制御剤を必須成分として含有しており、必要に応じて、離型剤、磁性材料等を含有していてもよい。

【0009】結着樹脂の具体例としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等の従来からトナーに広く用いられている樹脂を挙げることができる。

【0010】着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、磁性粉、オイルブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料および／または染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20～40nmであるものが好適に用いられる。粒径がこの範囲にあることにより、カーボンブラックをトナー中に均一に分散でき、カブリも少なくなるので好ましい。

【0011】フルカラートナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180、181、185および186等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げられる。こうした着色剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常1～10重量部である。

【0012】帯電制御剤としては、従来からトナーに使用されている帯電制御剤を用いることができる。例えば、ボントロンN-01（オリエント化学工業社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学工業社製）、スピロンブラックTRH（保土ケ谷化学工業社製）、T-77（保土ケ谷化学工業社製）、ボントロンS-34（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-81（オリエント化学工業社製）、ボントロンE-84（オリエ

ント化学工業社製）、COPY CHARGE NX（クラリアント社製）、COPY CHARGE NEG（クラリアント社製）等の帯電制御剤が挙げられ、また、特開昭63-60458号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報、特開平11-15192号公報などの記載に準じた4級アンモニウム（塩）基含有共重合体や、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などの記載に準じたスルホン酸（塩）基含有共重合体を合成して、帯電制御剤（以下、「帯電制御樹脂」という。）として用いることもできる。

【0013】これらの中でも、帯電制御樹脂を使用することが好ましい。帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができるので好ましい。帯電制御樹脂のガラス転移温度は、通常40～80℃、好ましくは45～75℃、さらに好ましくは45～70℃である。ガラス転移温度がこの範囲にあることにより、トナーの保存性と定着性をバランスよく向上させることができる。帯電制御剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部である。

【0014】離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどのポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；フィッシュアトロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物；などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0015】これらのうち、合成ワックス、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃、好ましくは40～160℃、更に好ましくは50～120℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや、同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多官能エステル化合物が、トナーとしての定着-剥離性バランスの面で特に好ましい。昇温時の吸熱ピーク温度が30～200℃の範囲にあるペンタエリスリトールエステルや同吸熱ピーク温度が50～80℃の範囲にあるジペンタエリスリトールエステルなどの多官能エステル化合物の中でも、分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し、25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下の

ものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤の量は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.5~50重量部、好ましくは1~20重量部である。

【0016】また、磁性材料としては、例えば、マグネタイト、 γ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物等が挙げられる。

【0017】着色粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる型、所謂コアシェル型（または、「カプセル型」ともいう。）の粒子とすることができる。コアシェル型粒子では、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。

【0018】コアシェル型粒子の場合、コア粒子の体積平均粒径は5~8 μ m、好ましくは5~7 μ mである。また、体積平均粒径（ d_v ）と個数平均粒径（ d_p ）の比である粒径分布（ d_v/d_p ）が1.0~1.3であると好ましく、1.0~1.2であると更に好ましい。

【0019】コアシェル型粒子のコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20~99.9/0.1で使用される。シェル層の割合を上記割合にすることにより、トナーの保存性と低温での定着性を兼備することができる。

【0020】コアシェル型粒子のシェル層の平均厚みは、通常0.001~1.0 μ m、好ましくは0.003~0.5 μ m、より好ましくは0.005~0.2 μ mであると考えられる。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル型のトナー粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われていればよい。コアシェル型粒子のコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより得ることができ、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径およびトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0021】本発明に用いる着色粒子は、体積平均粒径（ d_v ）が5~8 μ mであり、好ましくは5~7 μ mである。粒径が小さいと流動性が低下して、転写性が低下したり、カスレが発生したりし、また印字濃度が低下す

る。逆に大きいとカブリやトナー飛散が発生し、画像の解像度が低下する。体積平均粒径（ d_v ）と個数平均粒径（ d_p ）の比である粒径分布（ d_v/d_p ）が1.0~1.3であり、1.0~1.2であると更に好ましい。粒径分布が大きいとカスレが発生したり、転写性、印字濃度及び解像度の低下が起こったりする。上記の体積平均粒径及び粒径分布は、例えば、分級することによって上記範囲とすることができる。着色粒子の体積平均粒径及び粒径分布は、例えば、マルチサイザー（ベックマン・コールター社製）などを用いて測定することができる。

【0022】本発明に用いる着色粒子は、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積（ S_c ）を粒子の実質投影面積（ S_r ）で割って得られる平均球形度（ S_c/S_r ）が1~1.3であり、1.0~1.2であるとより好ましく、1.0~1.15であると更に好ましい。平均球形度が1.3より大きくなると、転写性が低下することがある。この平均球形度は、例えば、転相乳化法、溶解懸濁法及び重合法等を用いることにより上記範囲とすることができる。ここで、平均球形度は、着色粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID（ニレコ社製）により、フレーム面積に対する粒子の面積率を最大2%、トータル処理粒子数を100個の条件で測定し、得られた100個の着色粒子の球形度を平均した値である。

【0023】本発明に使用することのできる着色粒子は、その製法によって特に限定されない。例えば、

（1）結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を熔融混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより得られる着色粒子、（2）結着樹脂原料である重合性単量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは懸濁させ、重合開始剤を添加後、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に分散させ、所定温度まで加温して懸濁重合を開始し、重合終了後に濾過、洗浄、脱水及び乾燥することにより得られる着色粒子、（3）乳化重合により得た極性基を含有する結着樹脂の一次粒子を、着色剤並びに帯電制御剤を添加することで凝集させ二次粒子とし、更に結着樹脂のガラス転移温度より高い温度で攪拌して会合させた粒子を、濾過、乾燥することにより得られる着色粒子（特開昭63-186253）、（4）親水性基含有樹脂を結着樹脂とし、それに着色剤等を添加して有機溶媒に溶解させた後、該樹脂を中和して転相、その後乾燥することにより得られる着色粒子等が挙げられる。これらの中でも、高解像度の画質や印刷の高速化に対応できるトナーを得る観点から（2）の懸濁重合法により得られた実質的に球状の着色粒子が好ましい。

【0024】以下、懸濁重合法によるトナーの製造方法について説明する。結着樹脂を得るための重合性単量体として、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノ

マー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、結着樹脂成分となる。モノビニル単量体としては、具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボニル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；等が挙げられる。モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせて用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と（メタ）アクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0025】モノビニル単量体と共に、架橋性単量体及び重合体を用いるとホットオフセットが有効に改善される。架橋性単量体は、2個以上のビニル基を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N、N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個有する化合物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル及びポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体を縮合反応することにより得られるエステルを挙げることができる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。

【0026】また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温での定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端に重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が上記範囲にあると、マクロモノマーの溶解性を損なうことなく、定着性および保存性が維持できるので好ましい。マクロモノマー分子鎖の末端に有る重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のし易さの観点からメタクリロイル基が好ましい。

【0027】マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも、高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものが好ましい。本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどを挙げることができるが、その中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が好ましい。マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。マクロモノマーの使用量が上記範囲にあると、保存性を維持して、定着性が低下することがないので好ましい。

【0028】分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができ、これらは、単独で用いても、2種類以上を組み合わせても良い。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また分散安定剤の洗浄後の残存性が少なく、画像を鮮明に再現できるので好ましい。

【0029】難水溶性金属水酸化物のコロイドは、その粒径分布において、小粒径側から起算した個数累計が50%である粒径 D_{p50} が0.5 μm 以下で、90%である粒径 D_{p90} が1 μm 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0030】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用される。この割合が上記範囲にあることで、充分な重合安定性が得られ、重合凝集物の生成が抑制され、所望の粒径のトナーを得ることができるので好ましい。

【0031】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオンアミド）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソブチロ

ニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化化合物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0032】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶性油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、懸濁重合の場合は液滴形成工程終了後の懸濁液、乳化重合の場合は乳化工程終了後の乳化液に、直接添加することもできる。

【0033】また、重合に際して、分子量調整剤を使用することが好ましい。分子量調整剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、2, 2, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0034】上述した、好ましいトナーであるコアシェル型トナーを製造する方法としては、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法が挙げられる。具体的には、粉碎法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られたトナーをコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型トナーが得られる。この製造方法の中でも、*in situ*重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0035】*in situ*重合法によるコアシェル型トナーの製造方法を以下に説明する。コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型トナーを得ることができる。シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の

反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

【0036】シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせ使用することができる。

【0037】シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性の重合開始剤を添加することがコアシェル型トナーを得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性重合開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体に移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性重合開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0038】水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（2-メチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス（2-メチル-*N*-(1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル）プロピオンアミド）等のアゾ系開始剤などを挙げることができる。水溶性重合開始剤の量は、シェル用単量体100重量部に対して、通常、0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部である。

【0039】外添剤は、一次粒子の体積平均粒径が5～18nm、好ましくは7～16nmのシリカ微粒子

(A)から成る。好ましい外添剤は、一次粒子の体積平均粒径が0.1～10μm、好ましくは0.2～8μmである微粒子(C)として、有機微粒子(C-1)または無機微粒子(C-2)を更に含有する。より好ましい外添剤は、一次粒子の体積平均粒径が20～60nm、好ましくは25～50nmのシリカ微粒子(B)を更に含有するものである。

【0040】シリカ微粒子(A)は、体積平均粒径が小さいと感光体がフィルミングを起し易く、逆に大きいと流動性が低下してカスレ易くなる。シリカ微粒子(B)は、体積平均粒径が小さいと感光体がフィルミングを起し易く、逆に大きいと流動性が低下してカスレ易くなる。微粒子(C)は、体積平均粒径が小さいと研磨性が低下し、大きいと流動性が低下することがある。

【0041】これらのシリカ微粒子(A)あるいはシリカ微粒子(B)は、疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理されたシリカ微粒子は一般にも市販されているが、その他シランカップリング剤、高級脂肪酸金属塩やシリコーンオイルなどで疎水化処理して得ることもできる。疎水化処理の方法としては、この微粒子を高速で攪拌しながら、処理剤であるシリコーンオイル等を

滴下又は噴霧する方法、処理剤を溶解して攪拌している有機溶媒中に微粒子を添加混合後、熱処理する方法等が挙げられる。前者の場合、処理剤は有機溶媒等で希釈しても構わない。疎水化の程度はメタノール法で測定される疎水化度が20～90%、好ましくは40～80%である。疎水化度が小さいと高湿度下で吸湿し易く、疎水化度が高すぎると十分な研磨性が得られないことがある。

【0042】有機微粒子(C-1)は、粒子同士のブロッキングを抑制するという点から、微粒子を構成する化合物のガラス転移温度又は融点が、通常80～250℃、好ましくは90～200℃である。有機微粒子を構成する化合物として、メタクリル酸メチル重合体、ステレン-メタクリル酸メチル共重合体等が挙げられる。また、有機微粒子の絶対最大長を直径とした円の面積(S_c)を粒子の実質投影面積(S_r)で割った平均球形度(S_c/S_r)は、特に限定されないが、通常1～1.3、好ましくは1～1.2である。平均球形度が大きいと転写性が低下することがある。

【0043】無機微粒子(C-2)としては、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、またそれらに錫やアンチモンを表面処理することによって導電性を付与したものなどが挙げられる。その中でも、炭酸カルシウムが好ましい。これらの無機微粒子(C-2)は、形状が六面体のものがあるものが好ましく、六面体の頂点は丸みを帯びるなど多少変形していてもよい。また、六面体を構成する稜のうち、最も長い稜と最も短い稜との比が、1～2であると好ましく、その比が1である立方体であると更に好ましい。

【0044】シリカ微粒子(A)の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部である。この量が少ないと流動性が低下しカスレが発生することがあり、逆に多くなると流動性が高くなって、カブリ易くなることがある。シリカ微粒子(B)の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部である。この量が少ないと研磨性が低下しフィルミングが発生することがあり、逆に多くなると流動性が低下して、カスレ易くなることがある。微粒子(C)の添加量は特に限定されないが、着色粒子100重量部に対して、通常0.1～2重量部、好ましくは0.2～1重量部である。この量より少ないとフィルミングが発生することがあり、逆に多いと流動性が低下して、カスレ易くなることがある。

【0045】本発明のトナーは、上記した着色粒子と外添剤とを、ヘンシェルミキサーなどの混合機に入れて攪拌することによって、着色粒子の表面に外添剤を付着または一部埋め込ませて製造する。これにより、帯電性、

流動性及び、保存性等に優れるトナーとすることができる。

【0046】本発明のトナーは、安息角が40～50°、好ましくは42～50°である。安息角が小さいとカブリやトナー飛散が発生し、逆に大きいとカスレが発生し、転写性や印字濃度の低下が起こる。ゆるみ見掛け比重が0.3～0.4g/ccであり、好ましくは0.32～0.4g/ccである。ゆるみ見掛け比重が小さいとカスレが発生し、転写性や印字濃度の低下が起こり、逆に大きいとカブリやトナー飛散が発生する。この安息角とゆるみ見掛け比重は、例えば、粉体計測機(ホソカワミクロン社製、商品名「パウダーテスター」)を使用して測定する。

【0047】本発明のトナーにおいて、安息角やゆるみ見掛け比重を上記範囲にするためには、着色粒子の体積平均粒径、粒径分布及び平均球形度を上述した範囲とし、添加する外添剤を適宜選択して、上記のような粉体計測機を使用して制御すればよい。

【0048】以下、本発明の画像形成方法を、図面に基づき、詳細に説明する。本発明の画像形成方法は、一様に帯電させた感光体の表面上に静電潜像を形成し、この静電潜像をトナーによってトナー像に現像し、得られたトナー像を転写ロールによって転写材に転写した後、定着するにあたり、トナーとして、体積平均粒径(d_v)が5～8μmであり、粒径分布(d_v/d_p)が1.0～1.3であり、且つ粒子の絶対最大長を直径とした円の面積(S_c)を粒子の実質投影面積(S_r)で割って得られる平均球形度(S_c/S_r)が1.0～1.3である着色粒子と、外添剤とからなり、安息角が40～50°であり、且つゆるみ見掛け比重が0.3～0.4g/ccであるトナーを使用する。

【0049】図1は、本発明の画像形成方法を適用することができる画像形成装置の一例を示す図である。図1に示すように、画像形成装置は、感光体としての感光ドラム1を有し、これを矢印A方向に回転自在に装着してある。感光ドラム1は、導電性支持ドラム体の上に光導電層を設けたものであり、光導電層は、たとえば有機感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などがあるが、好ましくは有機感光体で構成される。光導電性層を導電性支持ドラムに結着させる樹脂としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、水素化ポリスチレン樹脂等が挙げられるが、その中でもポリカーボネート樹脂が耐磨耗性の点から好ましい。

【0050】感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電ロール3、露光装置としてのレーザー光照射装置4、現像装置11、転写ロール5およびクリーニング装置2が配置してある。帯電は、帯電部材により、感光ドラム1の表面を、プラスまたはマイナスに帯電させることである。帯電部材での帯電方式としては、図1で

示した帯電ロール3の他に、ファーブラシ、磁気ブラシ、ブレード等で帯電させる接触帯電方式と、コロナ放電によるスコトロン型の非接触帯電方式があり、これらに置き換えることも可能である。

【0051】露光は、露光装置で、帯電されている感光体に光を照射することであり、例えば、露光装置として、図1に示すようなレーザー光照射装置4を用いて、画像信号に対応した光を感光ドラムの表面に照射し、帯電されたドラムの表面に静電潜像を形成することができる。レーザー光照射装置4は、たとえばレーザー照射装置と光学系レンズとで構成される。この他にも、露光装置としては、LED照射装置がある。

【0052】図1に示す現像装置11は、一成分接触現像方式に用いられる現像装置であり、トナー10が収容されるケーシング12内に、現像ロール7と供給ロール9とを有する。現像ロール7は、感光ドラム1に一部接触するように配置され、感光ドラム1と反対方向Bに回転するようになっている。供給ロール9は、現像ロール7に接触して現像ロール7と同じ方向Cに回転し、現像ロール7の外周にトナー10を供給するようになっている。この他の現像方式としては、一成分非接触現像方式がある。

【0053】現像は、供給ロール9によって現像ロール7にトナーを供給し、その供給されたトナーを前述した層厚規制ブレード8によりトナー層厚を調節し、現像ロール上のトナーによって、感光体上に形成された静電潜像に、これに対応したトナーを付着させることである。このとき、反転現像においては光照射部にのみトナーを付着させ、正規現像においては、光非照射部にのみトナーを付着させることができるように、現像ロール7と感光ドラム1との間にバイアス電圧が印加される。

【0054】現像装置のケーシング内には、現像ロールの外周面にトナーを良好に付着させるために供給ロールを、現像ロールに近接して回転自在に配置しても良い。現像ロールの導電性シャフトには、バイアス電圧が印加されるように構成することが好ましい。反転現像の場合には、現像ロールの導電性シャフトには、感光体の静電潜像と同じ極性の電圧が印加される。

【0055】転写とは、現像装置11により形成された感光ドラム表面のトナー像を、紙などの転写材6に前記転写ロール5でトナーと逆極性の転写電圧を印加して転写することである。このとき、感光ドラムに対する転写ロールの押圧力が $200 \sim 1000 \text{ g/cm}^2$ 、好ましくは $300 \sim 800 \text{ g/cm}^2$ である。押圧力が小さいと、ニップ巾が狭くなり、転写率が低下することがあり、逆に大きいと、現像したトナーが付着し、白抜けすることがある。

【0056】定着とは、紙などの転写材6に転写されたトナー像を、転写材から剥離することの無いように定着することである。通常、図1に示すような2本のロール

(加熱ロール13と加圧ロール14)により加熱定着が行なわれているが、その他にも加熱ロール13の代わりに加圧ロールをもう1本使用して行なう加圧定着、ロールを全く使用することなく、キセノンランプを使用して行なうフラッシュ定着あるいは有機溶剤を使用して行なう溶剤定着がある。

【0057】現像と同時にクリーニングを行なう場合は必要ではないが、転写ロールと帯電部材との間には、クリーニング装置2により、感光ドラムの表面に残留しているトナーを取り除くクリーニング工程を有することが好ましい。通常このクリーニング装置には、クリーニングブレードが使用されるが、その他にもファーブラシ、磁気ブラシ、クリーニングロール、静電気等によるクリーニングも提案されている。

【0058】図1に示す画像形成装置では、感光ドラム1は、帯電ロール3によりその表面が負極性に全面均一に帯電されたのち、レーザー光照射装置4により静電潜像が形成され、さらに、現像装置11によりトナー像が現像される。続いて、感光ドラム1上のトナー像は転写ロール5により、紙などの転写材6に転写され、2本の定着ロール(加熱ロール13と加圧ロール14)によって、転写材に定着される。必要があれば、感光ドラムの表面に残留する転写残トナーは、クリーニング装置2によりクリーニングされ、この後、次の画像形成サイクルに入る。

【0059】図1に示す画像形成装置は、モノクロ用のものであるが、本発明の画像形成方法は、カラー画像を形成する複写機やプリンター等のカラー画像形成装置にも適用できる。カラー画像形成装置としては、感光体上で多色のトナー像を現像させ、それを転写材に一括転写させる多重現像方式、感光体上には単色のトナー像のみを現像させた後、転写材に転写させることをカラートナーの色の数だけ繰り返して行なう多重転写方式がある。また、多重転写方式には、転写ドラムに転写材を巻きつけ、各色ごとに転写を行なう転写ドラム方式、中間転写体上に各色毎に一次転写を行い、中間転写体上に多色の画像を形成させた後、一括して二次転写を行なう中間転写方式、感光体廻りに現像装置をタンデムに配置させ、転写材を転写搬送ベルトで吸着搬送させて、順次各色を転写材に転写を行なうタンデム方式がある。これらの中でも、画像形成を高速で行なうことのできるタンデム方式の画像形成装置が好ましい。

【0060】図2は、本発明の画像形成方法が適用できるタンデム方式のカラー画像形成装置の一例を示す模式図である。タンデム方式のカラー画像形成装置には、レーザー光照射装置4、感光ドラム1、現像装置11、クリーニング装置2がセットとなった画像形成部が、使用するトナーの色の数だけ設けられている。各画像形成部は、搬送ベルト15に沿って、通常、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの順で配置されており、各画像形

成部によって形成された画像は、搬送ベルトに吸着されて搬送される転写材7に転写ロール5によって順次重ね合わせて転写され、定着される。上述したように、転写材は通常、搬送ベルトによる搬送が一般的であるが、転写ドラムに吸着して搬送することもできる。この場合、各画像形成部は、転写ドラムに沿って順に配置されている。尚、図2中に示されているアルファベットのY、M、C、Kは、各画像形成部のトナーの色であるイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックにそれぞれ対応している。

【0061】本発明の画像形成方法により、感光体や帯電ロールにクリーニング不良が発生しない画像が得られることから、カラー画像形成方法に適用した場合、トナーが混色することなく、鮮明な画像を得ることができる。

【0062】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部および％は、特に断りのない限り重量基準である。本実施例では、以下の方法で評価した。

【0063】1. 着色粒子特性

(1) トナーの平均粒径と粒径分布

着色粒子の体積平均粒径(d_v)及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)は、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径: $100\mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、濃度10%、測定粒子個数: 100000個の条件で行った。

(2) 平均球形度

粒子の絶対最大長を直径とした円の面積(S_c)を粒子の実質投影面積(S_r)で割って得られる値である平均球形度(S_c/S_r)は、各粒子の電子顕微鏡写真を撮影し、その写真を画像処理解析装置ルーゼックスIID(ニレコ社製)により、フレーム面積に対する粒子の面積率: 最大2%、トータル処理粒子数: 100個の条件で測定し、計算した100個についての平均値である。

【0064】2. トナー特性

(1) 安息角

粉体計測機(ホソカワミクロン社製、商品名「パウダータスターPTE」)を用い、この装置のスタンドに、サンプルロートを乗せ、さらに目開き $250\mu\text{m}$ の標準篩を重ね、固定後、振動させ、サンプルロートを通じ、直径8cmの円形テーブル上にトナーを落下させ、トナーの山を形成させた。山の稜線と水平線との角度を安息角としてレーザー光で測定した。振動はトナーの山が崩れない程度に振幅巾調整し、トナーの落下速度を調整した。

(2) ゆるみ見掛け比重

上記した粉体計測機を用い、この装置のスタンドに、サ

ンプルシュートを乗せ、さらに目開き $250\mu\text{m}$ の標準篩を重ね、固定後、振動させ、落下させ、規定容器(カップ100ml)に受ける。時間20~30秒でカップが山盛りになるように落下速度を調整し、終了後、山をカッターで平らにし、パウダーの重量を測定して、体積当たりの重量を換算してゆるみ見掛け比重を測定した。

【0065】3. 画質評価

(1) 印字濃度

市販の非磁性一成分現像方式のプリンター(沖データ社製、商品名「マイクロライン3010C」)にコピー用紙をセットし、現像装置にトナーを入れ、温度 10°C 、湿度20%の(L/L)環境下及び温度 35°C 、湿度80%の(H/H)環境下で一昼夜放置後、5%濃度で初期から連続印字を行い、20,000枚目印字時にベタ印字を行い、黒トナーはMeth透過式画像濃度測定機を用いて、カラートナーはカラー反射型濃度計(X-ライト社製、機種名「404A」)を用いて、印字濃度を測定した。

(2) カブリ

前述したプリンターを用いて、温度 10°C 、湿度20%の(L/L)環境下及び温度 35°C 、湿度80%の(H/H)環境下で一昼夜放置後、5%濃度で連続印字を行い、20,000枚印字後に、ベタ印字を行い、印字を途中で停止させ、現像後の感光体上にある非画像部のトナーを粘着テープ(住友スリーエム社製、スコッチメンディングテープ810-3-18)で剥ぎ取り、それを新しいコピー用紙に貼り付けた。黒トナーは、その粘着テープを貼り付けた印字用紙の白色度(B)を、白色度計(日本電色社製)で測定し、同様に、粘着テープだけを貼り付けた印字用紙の白色度(A)を測定した。その白色度(A)と白色度(B)の差 ΔY を算出して、カブリ値とした。一方、カラートナーは、黒トナーと同様に、前述の分光色差計を用いて、白色度の代わりにその色調を測定し、それぞれLab空間の座標として表し、色差 ΔE を算出して、カブリ値とした。この値の小さい方が、カブリが少ないことを示す。

【0066】(3) クリーニング性

前述したプリンターの現像装置にトナーを入れ、初期から20,000枚まで連続印字を行い、1,000枚毎に感光体と帯電ロールを観察して、クリーニング不良による黒筋が発生する枚数をカウントした。

(4) 解像度

前述したプリンターを用いて、初期から20,000枚まで連続印字を行った後、1ドットのラインと1ドットのホワイトラインを印刷し、それらの画質が再現できているかを光学顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。○: 1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインを再現している。

△: 1ドットのライン及び1ドットのホワイトラインを再現していないが、2ドットのライン及び2ドットのホ

ワイトラインは再現している。

×：2ドットのライン及び2ドットのホテルラインも再現していない。

【0067】（実施例1）スチレン82%、アクリル酸ブチル11%及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸7%を重合してなる帯電制御樹脂（重量平均分子量2万、ガラス転移温度62℃）100部に、メチルエチルケトン24部、メタノール6部を分散させ、冷却しながらロールにて混練した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、マゼンタ顔料（クライアント社製、商品名「C. 1. ピグメントレッド122」）100重量部を徐々に添加して、1時間混練を行い、帯電制御樹脂組成物を製造した。この時、ロール間隙は、初期1mmであり、その後徐々に間隙を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤（メチルエチルケトン/メタノール=4/1混合溶剤）は、帯電制御樹脂の混練状態に合わせて何回か追加した。帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解させ、トルエンの帯電制御樹脂組成物の5%溶液にした。ガラス板上に間隙が30μmのドクターブレードで混合溶液を塗布、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、100μm平方に存在する、長径が0.2μm以上の着色剤粒子は存在しなかった。

【0068】スチレン80部、n-ブチルアクリレート20部、ジビニルベンゼン0.6部及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、Tg=94℃）0.25部からなるコア用重合性単量体、上記帯電制御樹脂組成物12部、t-ブチルメルカプタン1部、およびジベンタエリスリトールヘキサリスレート10部を室温下、ビーズミルで分散させ、コア用重合性単量体組成物を得た。

【0069】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム16.0部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム9.7部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイドの分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をSALD粒径分布測定器（島津製作所社製）で測定したところ、小粒径側から起算した個数累計が50%である粒径Dp50が0.35μmで、同90%であるDp90が0.62μmであった。一方、メチルメタクリレート2部と水65部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴は、Dp90が1.6μmであった。

【0070】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこにt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂社製、商品名「パーブチルO」）5部を添加した後、次いで、15,000rpmで回転するエバラムイルダー（荏原製作所

社製、商品名「MDN303V」）を総滞留時間3秒で通過させ、通過させた分散液を、インナーノズルを経て、元の攪拌槽内に噴出速度0.5m/sで戻し循環させ単量体組成物の液滴を形成させた。なお、インナーノズル先端が攪拌槽中の分散液面下50mmに位置するように調整し、循環回数10回で液滴を形成させた。エバラムイルダーの周囲には冷却用ジャケットが取り付けられてあり、約15℃の冷却水を流通させた。

【0071】上記コア用単量体組成物が分散されて液滴が形成された水酸化マグネシウムコロイド分散液に四ホウ酸ナトリウム十水和物を1部添加し、攪拌翼を装着した反応器に入れ、85℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル用重合性単量体の水分散液に水溶性開始剤（和光純薬社製、商品名「VA-086」=2, 2'-アゾビス（2-メチル-N（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド））0.2部を溶解し、それを反応器に添加した。4時間重合を継続した後、反応を停止し、コアシェル型着色粒子の水分散液を得た。上記により得た着色粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸を添加しpHを4以下にして酸洗浄を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、体積平均粒径（dv）が6.5μm、粒径分布（dy/dp）が1.18、平均球形度が1.12のコアシェル型着色粒子を得た。

【0072】得られたコアシェル型着色粒子100部に、外添剤として疎水化度65%で体積平均粒径7nmのシリカ（日本アエロジル社製、商品名「RX-300」）0.5部、疎水化度64%で体積平均粒径40nmのシリカ（日本アエロジル社製、商品名「RX-50」）2.0部及び体積平均粒径0.3μmのキューブ状の炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、商品名「CUBE-03BHS」）0.3部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて10分間、回転数1400rpmで混合し、トナーを得た。得られたトナーは、安息角が47°、ゆるみ見掛け比重が0.36g/ccであった。また、得られたトナーの画質評価を行い、その結果を表1に示す。

【0073】（実施例2）実施例1において、帯電制御樹脂組成物を製造する際に、マゼンタ顔料をイエロー顔料（クライアント社製、「C. 1. ピグメントイエロー180」）に変更し、水酸化マグネシウムコロイドを作製する際に、塩化マグネシウム量を16.0から14.2部に、水酸化ナトリウム量を9.7から8.6部に変更した以外は、実施例1と同様にして着色粒子及びトナーを製造した。得られた着色粒子及びトナーの特性、画質評価の結果を表1に示す。

【0074】（実施例3）実施例1において、帯電制御樹

脂組成物を製造する際に、マゼンタ顔料をシアン顔料（クラリアント社製、「C. I. ピグメントブルー 15 : 3」）に変更し、水酸化マグネシウムコロイドを作製する際に、塩化マグネシウム量を16.0から17.7部に、水酸化ナトリウム量を9.7から10.7部に変更した以外は、実施例1と同様にして着色粒子及び製造した。得られた着色粒子及びトナーの特性、画質評価の結果を表1に示す。

【0075】（実施例4）実施例1において、帯電制御樹脂組成物を製造する際に、マゼンタ顔料をカーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）7部に変更し、水酸化マグネシウムコロイドを作製する際に、塩化マグネシウム量を16.0から13.5部に、水酸化ナトリウム量を9.7から8.2部に変更した以外は、実施例1と同様にして着色粒子及びトナーを製造した。得られた着色粒子及びトナーの特性、画質評価の結果を表1に示す。

【0076】（比較例1）実施例1において、水酸化マグネシウムコロイドを作製する際に、塩化マグネシウム量を16.0から19.6部に、水酸化ナトリウム量を9.7から11.9部に変更した以外は、実施例1と同様にして着色粒子及びトナーを製造した。得られた着色粒子及びトナーの特性、画質評価の結果を表1に示す。

【0077】（比較例2）実施例2において、外添剤のうち、疎水化度65%で体積平均粒径7nmのシリカの量を0.5部から1.2部、疎水化度64%で体積平均粒径40nmのシリカの量を2.0部から1.0部に変更した以外は、実施例2と同様にして着色粒子及びトナーを製造した。得られた着色粒子及びトナーの特性、画質評価の結果を表1に示す。

【0078】（比較例3）実施例3において、水酸化マグネシウムコロイドを作製する際に、塩化マグネシウム量を19.4から12.2部に、水酸化ナトリウム量を11.8から7.4部に変更した以外は、実施例3と同様にして着色粒子及びトナーを製造した。得られた着色粒子及びトナーの特性、画質評価の結果を表1に示す。

【0079】（比較例4）ステレン80部、n-ブチル

アクリレート20部、ジビニルベンゼン0.6部及びポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g = 94^\circ\text{C}$ ）0.25部からなる重合性単量体、カーボンブラック（三菱化学社製、商品名「#25」）、上述した帯電制御樹脂6部、t-ドデシルメルカプタン1部、およびジペンタエリスリトールヘキサミリスレート10部からなる重合性単量体組成物を70℃に加温して、溶解分散させた。次いで、これを高剪断力混合装置（特殊機化工業株式会社製、商品名「TKホモミキサー」）を備えた容器中で、60℃に加熱しながら5分間混合した後、アゾビスイソブチロニトリル3部を溶解させた。別途、イオン交換水500部に、分散剤としてシリカ微粒子（日本アエロジル社製、商品名「#200」）4部添加して、60℃に加温した後、上記TKホモミキサーの攪拌下に上記重合性単量体組成物を添加し、更に8000rpmで1時間攪拌した。その後、この混合液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、攪拌しながら重合を完結させて、着色粒子の水分散液を得た。得られた水分散液に水酸化ナトリウム溶液を添加して、分散剤を溶解させ、濾過と洗浄を繰り返した後、乾燥して体積平均粒径（ d_v ）が6.5 μm 、粒径分布（ d_v/d_p ）が1.53、平均球形度が1.12の着色粒子を得た。

【0080】得られた着色粒子100部に、外添剤として疎水化度65%で体積平均粒径7nmのシリカ（日本アエロジル社製、商品名「RX-300」）0.5部、疎水化度64%で体積平均粒径40nmのシリカ（日本アエロジル社製、商品名「RX-50」）2.0部及び体積平均粒径0.3 μm のキューブ状の炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、商品名「CUBE-03BHS」）0.3部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて10分間、回転数1400rpmで混合し、トナーを得た。得られたトナーは、安息角が51°、ゆるみ見掛け比重が0.30g/ccであった。また、得られたトナーの画質評価を行い、その結果を表1に示す。

【0081】

【表1】

【表1】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
着色粒子特性								
顔料	マゼンタ	イエロー	シアン	ブラック	マゼンタ	イエロー	シアン	ブラック
体積平均粒径 (μm)	6.5	7.3	5.6	7.4	4.6	7.4	8.3	6.5
粒径分布	1.18	1.12	1.10	1.15	1.16	1.12	1.15	1.53
平均球形度	1.12	1.10	1.11	1.13	1.08	1.14	1.13	1.12
外添剤								
シリカA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.2	0.5	0.5
シリカB	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0
炭酸カルシウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
トナー特性								
安息角 ($^{\circ}$)	47	45	48	44	52	37	35	51
ゆるみ見掛け比重 (g/cc)	0.36	0.37	0.33	0.38	0.28	0.43	0.39	0.30
画質評価								
印字濃度 (H/H環境)	1.52	1.46	1.53	1.48	1.37	1.27	1.32	1.42
(L/L環境)	1.48	1.43	1.49	1.45	1.34	1.25	1.28	1.39
カブリ (H/H環境)	0.8	0.6	0.6	0.8	0.8	3.6	4.2	3.4
(L/L環境)	0.2	0.3	0.2	0.3	0.4	3.2	3.9	3.1
クリーニング不良 (枚)	発生せず	発生せず	発生せず	発生せず	3000	発生せず	発生せず	17000
解像度評価	○	○	○	○	○	○	△	○

【0082】表1のトナーの評価結果から、以下のことがわかる。本発明で規定する範囲より着色粒子の体積平均粒径が小さく、トナーの安息角が大きく、ゆるみ見掛け比重が小さい比較例1のトナーは、H/H環境及びL/L環境のいずれにおいても、耐久印字後の印字濃度が低く、トナーのクリーニング性が悪い。本発明で規定する範囲より安息角が小さく、ゆるみ見掛け比重が大きい比較例2のトナーは、H/H環境及びL/L環境のいずれにおいても、耐久印字後の印字濃度が低く、カブリが発生し易い。本発明で規定する範囲より着色粒子の体積平均粒径が大きく、トナーの安息角が小さい比較例3のトナーは、H/H環境及びL/L環境のいずれにおいても、耐久印字後の印字濃度が低く、カブリが発生し易く、解像度も悪い。本発明で規定する範囲より着色粒子の粒径分布が大きく、トナーの安息角が大きい比較例4

のトナーは、H/H環境及びL/L環境のいずれにおいても、カブリが発生し易く、トナーのクリーニング性が悪い。これに対して、本発明の実施例1～4のトナーは、20,000枚の耐久印字を行なった後でも、H/H環境及びL/L環境のいずれにおいても、印字濃度が高く、カブリが発生し難く、クリーニング性が良いので20,000枚印字後もクリーニング不良を起こすことがなく、得られる画質の解像度も高いことが分かる。

【0083】

【発明の効果】本発明によれば、長期間に亘って耐久印刷を行っても、転写材への転写性が良く、クリーニング不良の発生がなく、印字濃度の低下やカブリの発生もなく、且つ解像度の高い優れた画像を得ることができるトナーが提供される。また、本発明によれば、感光体や帯電ロールにクリーニング不良が発生しない画像が得られ

ることから、カラートナーに適用した場合、トナーが混色することなく、鮮明な画像を得ることができるカラー画像形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の一実施形態に係る画像形成装置の概略図である。

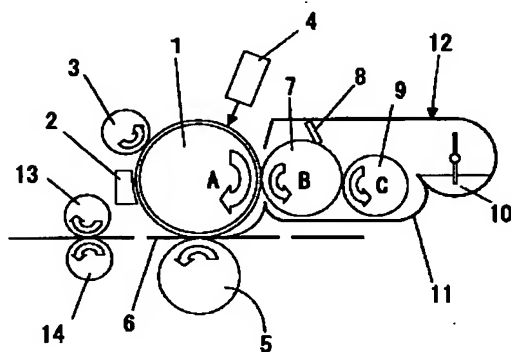
【図2】 図2は本発明の一実施形態に係るタンデム方式のカラー画像形成装置の概略図である。

【符号の説明】

1・・・感光ドラム
2・・・クリーニング装置

3・・・帯電ロール
4・・・レーザー光照射装置
5・・・転写ロール
7・・・現像ロール
8・・・層厚規制ブレード
9・・・供給ロール
10・・・トナー
11・・・現像装置
13・・・加熱ロール
14・・・加圧ロール
15・・・搬送ベルト

【図1】



【図2】

